

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-137704

(43)公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 0 8 B 3/12		B 0 8 B 3/12	A
H 0 1 L 21/304	3 4 1	H 0 1 L 21/304	3 4 1 M

審査請求 有 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-296319

(22)出願日 平成8年(1996)11月8日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 青木 秀充

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

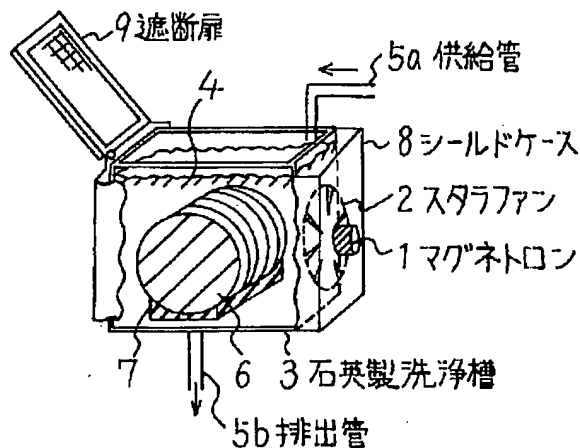
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 マイクロ波励起の洗浄方法およびその装置

(57)【要約】

【課題】半導体の製造プロセスの洗浄工程において使用されるマイクロ波励起の洗浄方法およびその装置において、微細な穴内部に付着する汚染物を効果的に除去し高精度に洗浄することを目的とする。

【解決手段】シリコン基板6を洗浄液4で満たされている石英製洗浄槽3に浸漬し、外部からマイクロ波(周波数は0.4~25GHz)を照射することで、洗浄液4の表面張力を弱め活性化しシリコン基板6を洗浄処理する。



4:洗浄液

6:シリコン基板

7:基板保持台

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被洗浄物が浸漬されている純水または薬液の洗浄液にマイクロ波を照射し前記被洗浄物を洗浄処理することを特徴とするマイクロ波励起の洗浄方法。

【請求項2】 前記被洗浄物が一方向に並べられる複数枚の基板であって、前記マイクロ波の照射方向が前記一方向に対し所定の角度をもつことを特徴とする請求項1記載のマイクロ波励起の洗浄方法。

【請求項3】 前記所定の角度が90度であることを特徴とする請求項2記載のマイクロ波励起の洗浄方法。

【請求項4】 前記マイクロ波の周波数は0.4～25GHzであることを特徴とする請求項1および2記載のマイクロ波励起の洗浄方法。

【請求項5】 前記マイクロ波を発生するマイクロ波発振部と、前記被洗浄基板を保持する治具と、この治具に保持される前記被洗浄基板を浸漬する前記洗浄液を蓄える石英製槽と、前記洗浄液を前記石英製槽に導入し排出する洗浄液供給手段とを備えることを特徴とするマイクロ波励起洗浄装置。

【請求項6】 前記石英製槽と前記マイクロ波発振部の間に前記マイクロ波を伝播するマイクロ波導波管を備えることを特徴とする請求項5記載のマイクロ波励起洗浄装置。

【請求項7】 前記マイクロ波導波管の向きを変える機構を備えることを特徴とする請求項6記載のマイクロ波励起洗浄装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マイクロ波励起の洗浄方法およびその装置に関し、特に、微細にかつ高精度に表面が加工された被洗浄物を洗浄するマイクロ波励起の洗浄方法およびその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置を製造する上で、表面に高密度に半導体素子が形成される半導体基板を洗浄することは欠くことができない重要工程である。また、半導体素子の集積化および微細化に伴い微細な凹凸が基板面に形成され、この凹凸により形成される微細な穴の内部に汚染物が蓄積し易く簡単な洗浄では除去することが困難であった。

【0003】例えば、1Gbit DRAMを製造する際に、直径0.2μm以下で深さが1.0μm以上の高いアスペクト比を有する微細な穴がウェハの表面に多々生じ、この微細な穴の内部に残留イオンや微小粒子、微量金属等の汚染物が蓄積し、その後の工程における品質に重大な欠陥をもたらすことがしばしば生じた。このため、これら汚染物を効果的に除去する洗浄方法が種々提案されるに至った。

【0004】このような汚染物を効果的に除去する洗浄方法の一例として、例えば、ヒータにて加熱(50℃～

90℃)された酸性やアルカリ性の薬液にシリコン基板を浸漬し、超音波振動の印加を併用しながら洗浄処理する方法である。このとき使用する代表的な洗浄薬液として、硫酸過酸化水素水混合溶液(通称SPM)、塩酸過酸化水素水混合溶液(通称HPM)、アンモニア過酸化水素水混合溶液(通称APM)などが用いられている。特に、SPMは、硫酸濃度が80%以上を含むので、洗浄液の粘性が高いもののよく用いられていた。また、このような薬液洗浄後は、基板に残留する汚染物を含む薬液を除去するために純水を用いたリンス処理(室温～90℃)を行っていた。

【0005】また、他の洗浄方法の例として特開平5-7869号公報に開示されている。この洗浄方法は、純水を触媒(パラジウムPbまたは白金Pt粉末)と接触させた状態でマイクロ波を照射して純水を濡れ性の高くし、この純水をユースポイントへ取り出して洗浄液として利用するものである。そして、表面がむき出しになっているシリコン表面に濡れ性の高い純水を供給し、シリコン上の不純物を純水に被着させ通常の純水よりも効果的に除去することができることを特徴としている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来の洗浄方法において、前者の洗浄方法では、汚染物を被着させる能力があるものの、粘性が高いため微細な穴内部に薬液が十分侵入せず、微細穴の内部の汚染物を効果的に除去することができない。特に、有機物や金属汚染除去に有効な薬液と思われるSPM洗浄液では、硫酸の濃度が80%以上あるため、粘性が高くなり微細穴の内部に侵入しにくくなる。

【0007】また、SPM、HPMおよびAPMなどの薬液の浸漬後における純水リンスについても、基板に残留する硫酸、塩酸およびアンモニア等のイオンはヒータ加熱で得られる温純水にてリンス除去してものの、ヒータによる加熱では、洗浄薬液や純水の洗浄溶液や純水を構成している分子集団を十分小さく分断することができず、しかも洗浄薬液や純水の表面張力が高く濡れ性悪く、洗浄薬液や純水は微細な穴内部に侵入しにくく洗浄効果が低い。その結果、微細な穴の内部に残留するイオンを除去することが困難となる。

【0008】一方、後者の洗浄方法では、パラジウム粉末を含んだ純水にマイクロ波を照射することで、純水を構成している分子集団を分断し小さいクラスタを形成し、微細な穴内部に侵入しやすくしているものの、マイクロ波を照射した純水をユースポイントまで取り出して基板洗浄を行なうので、ろ過や配管輸送の途中で純水の活性力が減衰されてしまう可能性がある。何となれば、マイクロ波で純水が励起されている状態が極めて短く(msec以下)ユースポイントを経ている内に活性が失なうからである。

【0009】また、純水を活性化する際に用いられる触

媒のバリジウム(Pb)や白金(Pt)の粉末は、フィルターでろ過し純水のみを利用することになっている。しかしながら、半導体洗浄に用いる純水は、不純物濃度が10ppm以下の高純度で扱う必要があり、現状のフィルタリング技術ではろ過することが困難である。特に、ろ過せず通過したPbやPtの貴金属の基板への付着は、極微量でも半導体素子の特性を大きく劣化させるという問題があるさらに、この方法では、マイクロ波照射によって励起された純水は、リンス水として残留イオンや微量の有機物を除去する効果は期待できるものの、pHは中性であるため、金属、有機物、粒子汚染を完全に除去することは期待できない。

【0010】従って、本発明の目的は、被洗浄基板表面に形成された微細な穴内部に残留するイオンや金属汚染、粒子汚染有機物汚染に対しても効果的に除去することができるマイクロ波励起の洗浄方法およびその装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の特徴は、被洗浄物が浸漬されている純水または薬液の洗浄液にマイクロ波を照射し前記被洗浄物を洗浄処理するマイクロ波励起の洗浄方法である。また、前記被洗浄物が一方向に並べられる複数枚の基板の場合、前記マイクロ波の照射方向が前記一方向に対し例えば90度となるような所定の角度をもつことが望ましい。さらに、前記マイクロ波の周波数は0.4~25GHzであることが望ましい。

【0012】本発明の他の特徴は、前記マイクロ波を発生するマイクロ波発振部と、前記被洗浄基板を保持する治具と、この治具に保持される前記被洗浄基板を浸漬する前記洗浄液を蓄える石英製槽と、前記洗浄液を前記石英製槽に導入し排出する洗浄液供給手段とを備えるマイクロ波励起洗浄装置である。また、前記石英製槽と前記マイクロ波発振部との間に隔たりがある場合は、前記石英製槽と前記マイクロ波発振部の間に前記マイクロ波を伝播するマイクロ波導波管を備えることが望ましい。さらに、前記マイクロ波導波管の向きを変える機構を備えることが望ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、本発明について図面を参照して説明する。

【0014】本発明は、マイクロ波を照射することによって純水または洗浄薬液を構成している分子集団が小さく分断され、洗浄薬液や純水の表面張力が低下し濡れ性が良い状態になるという知見を得てなされたものである。すなわち、水のような分子が永久双極子である有機性物質では、双極子が電界の向きに整列する配向分極を生ずるので、交番電界を加えると分子は回転し、熱エネルギーに変換されるとともに、純水や洗浄薬液を構成している分子集団は小さく分断されるためである。

【0015】したがって、マイクロ波の照射によって洗

浄液がもつ表面張力が低下し濡れ性が向上することである。また、濡れ性が向上した洗浄薬液や純水は、微細な穴内部に侵入しやすくなり、微細ホール内部の汚染物を効果的に洗浄除去できる。さらに、マイクロ波の照射によって薬液や純水中にラジカルが発生するため、化学反応性の高い洗浄液を得ることができ、その相乗効果を伴って微細な穴内部を効果的な洗浄を行うことができる。

【0016】そこで、本発明のマイクロ波励起の洗浄方法は、常に更新される洗浄液あるいは純水に浸漬される被洗浄物にマイクロ波を照射しながら被洗浄物を洗浄処理することである。このことにより純水あるいは洗浄液は、常に活性化され被洗浄物の微細な穴内部に付着した汚染物質を効果的に除去できる。また、マイクロ波照射によって誘電加熱が生じるため、純水や薬液は均一にしかも短時間で加熱することができるため、ヒータ加熱よりも加熱コストは安価になる。照射されたマイクロ波は、水溶液に吸収されるため、基板上に形成されている素子には損傷を与えることはない。

【0017】図1は本発明の一実施の形態におけるマイクロ波励起洗浄装置を示す斜視図である。このマイクロ波励起洗浄装置は、図1に示すように、供給管5aから供給され排出管5bから排出される常に更新され洗浄液4に浸漬される一方向に並べ基板保持台7に搭載される複数枚のシリコン基板6を底部に載置する石英製洗浄槽3と、この石英製洗浄槽3の側壁に直接取り付けられるとともに石英製洗浄槽3の洗浄液4にマイクロ波を照射するマイクロ波照射機構1とを備えている。

【0018】また、このマイクロ波励起洗浄装置は、マグネトロン1で発生したマイクロ波は、スタラファン2にて均一に分散し石英製洗浄槽3の外壁を透って中の洗浄液4に照射される。なお、安全上漏れるマイクロ波を遮断するために、シリコン基板6が出入りする石英製洗浄槽3の開口を開閉する金属メッシュ入りの遮断扉9と石英製洗浄槽3とスタラファン2の全体を覆うシールドケース8が設けられている。

【0019】ここで使用されるマイクロ波の周波数は2.45GHzで、発生出力は0.3KW~3kWまで可変できるようになっているが、経験的には、マグネトロンの周波数の範囲を0.4~25GHzであれば、水素結合をはじめとする各溶液の分子結合を分断するために適切な領域である。また、実用化の観点から工業用、科学用および医事用に定められている0.1GHz以上の高周波体の周波数は、最低0.43392GHzで、最高は24.125GHzであるため、上述の周波数範囲であれば有効的に適用できる。

【0020】マイクロ波拡散用のスタラファン2は市販の電子レンジに用いられている金属製のものでよい。石英製洗浄槽3は、供給管5aから供給された洗浄液4で満たされ一定のレベルに達したら自動的に排出管5bか

ら排出される。シリコン基板6は、大気中に露出しないように洗浄水4の中に完全に浸漬し、石英で作られた基板保持台7にて保持する。

【0021】次に、基板を洗浄する手順の一例を説明する。まず、被洗浄物であるシリコン基板6が入っていない状態で、石英製洗浄槽3内の洗浄液4にマイクロ波を照射し所定の温度まで加温しておく。次に、マイクロ波をOFFした状態で、マイクロ波遮断用の遮断扉9を開き、図示していない搬送用ロボットにて、シリコン基板6を石英製洗浄槽3中の基板保持部7に搭載する。完全にシリコン基板6が溶液に浸漬された状態でマイクロ波の照射を開始し、所定時間照射後シリコン基板6を取り出す前には、再び照射をOFFする。この動作を繰り返し、複数バッチの基板を処理する。

【0022】なお、マイクロ波を照射する方向は、基板面に対して平行方向に照射することが望ましい。平行にマイクロ波を入射することによって、基板と基板の隙間に存在する溶液を均等に活性化することができるためである。勿論、マイクロ波の照射は、石英製洗浄槽3の両側から照射してもよい。

【0023】図2は図1のマイクロ波励起洗浄装置の変形例を示す斜視図である。石英槽とマイクロ波発振部に隔たりある場合には、図2に示すように、マイクロ波の導波管12にてマイクロ波を石英製洗浄槽3に伝播して内部の洗浄液4に照射する。この場合も、石英水槽3両側から照射してもよい。

【0024】純水リンスを目的とする場合は、洗浄液の供給管5aと排出管5bの構造は図に示す例に限らず、排出管5bから排出された純水を循環ろ過し、排出管5bへフィードバックしてもよい。また、排出管5bから給水し、石英製洗浄槽3の周辺からオーバーフローさせてもよい。

【0025】図3は図2のマイクロ波励起洗浄装置の変形例を示す横断面図である。このマイクロ波励起洗浄装置は、図3に示すように、導波管12aの向きを変えられるように、導波管12aの下部に回転軸10を設けたことである。そして、この回転軸10を中心とし導波管12aが所定の角度だけ旋回できる構造となっている。上述したように、シリコン基板6の並ぶ方向に直角にマイクロ波を照射することが最適条件であるが、実際に理想の角度に設定することが困難であることとシリコン基板6の並び状態や槽の壁からの反射の影響から、直角の角度よりずれた角度の方が洗浄液にマイクロ波の吸収が良いことがある。

【0026】図4は従来技術（ヒータ加熱）と本発明を用いて洗浄処理を施した後にホール内部に残留する金属（Fe）汚染濃度のホールサイズ依存性を示すグラフである。次に、本発明のマイクロ波励起洗浄装置を用いて、硫酸過酸化水素水混合溶液を用いて半導体基板を洗浄した実施例について説明する。まず、洗浄液として半

導体洗浄用に市販されている硫酸と過酸化水素水を4:1の割合で混合した溶液（SPM溶液）をもちいた。そして、被洗浄基板となるシリコン基板上には、酸化膜からなる深さ1 $\mu$ mで直径が0.1 $\mu$ m~2.0 $\mu$ mのコンタクトホールを形成し、Feを含む溶液に浸漬して強制的に10<sup>13</sup> atoms/cm<sup>2</sup> 程度に汚染させサンプルを作製した。

【0027】マイクロ波照射またはヒータ加熱によってあらかじめ120℃程度まで昇温したSPM溶液に、25枚のシリコン基板を浸漬した。浸漬後、マイクロ波を5分間照射して洗浄処理を施した基板とヒータ加熱にて5分間処理した基板を取り出し、純水にて5分間リンスした後、それぞれの基板のホール内部に残留している金属汚染（鉄：Fe）の濃度を測定した。処理に用いたマイクロ波発振用マグネトロンとヒータは、いずれも1kWである。Fe汚染量を測定した結果を図4に示す。マイクロ波照射によって励起されたSPM洗浄液で処理した基板の方が、ヒータ加熱処理よりも効果的に除去されている。特に、ホールサイズが小さくなるにしたがって、その差は著しくなっている。これは、マイクロ波が照射された硫酸の方が、粘性が低くなり、濡れ性が向上したため、微細ホール内部へ効果的に侵入し、Fe汚染を溶解除去できたためであると推察される。

【0028】図5は従来技術1（ヒータ加熱）と従来技術2（公開特許例）と本発明を用いて洗浄処理を施した後、ホール内部に残留する硫酸イオン濃度依存性を示すグラフである。上述の実施例で述べたSPM洗浄後、リンスを施す純水について同様の比較実験を行った結果について説明する。石英製洗浄槽をリンス用純水で満たし、マイクロ波照射またはヒータ加熱によってあらかじめ90~100℃程度まで昇温した純水に、SPM処理を終えた25枚のシリコン基板を浸漬した。浸漬後、マイクロ波を5分間照射して洗浄処理を施した基板とヒータ加熱にて5分間処理した基板を取り出し、それぞれの基板のホール内部に残留している硫酸イオン（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）濃度を測定した。

【0029】処理に用いたマイクロ波発振用マグネトロンとヒータは、いずれも1kWである。残留硫酸イオン濃度を測定した結果を図5に示す。その結果、マイクロ波照射によって励起された純水で処理したシリコン基板の方が、ヒータ加熱処理や従来技術2（公開特許例）よりも効果的に除去されている。特に、ホールサイズが小さくなるにしたがって、その差は著しくなっている。これは、マイクロ波が照射された純水の方が、濡れ性は高く、ラジカル等の活性種を有しているため、微細ホール内部へ侵入し、残留硫酸イオンを効果的に除去できたためであると推察される。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、洗浄槽内の洗浄液を更新しながら直接マイクロ波を照射し、マイ

クロ波により励起された洗浄液を直接被洗浄物に接触させることによって、励起された洗浄液の活性力は減衰することなく十分洗浄に寄与させ半導体基板上の表面部分は勿論、従来技術では洗浄除去することが困難であった微細穴の内部に残留するイオンや金属汚染、粒子汚染有機物汚染に対しても効果的に除去することができる。したがって、微細構造を有する高性能素子を信頼性良く作製することができるという効果がある。また、従来技術のように特別にヒータを設けて加熱するのに比べて効果的にマイクロ波で加熱することができるため、低コスト化できるという効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態におけるマイクロ波励起洗浄装置を示す斜視図である。

【図2】図1のマイクロ波励起洗浄装置の変形例を示す斜視図である。

【図3】図2のマイクロ波励起洗浄装置の変形例を示す横断面図である。

【図4】従来技術1（ヒータ加熱）と本発明を用いて洗

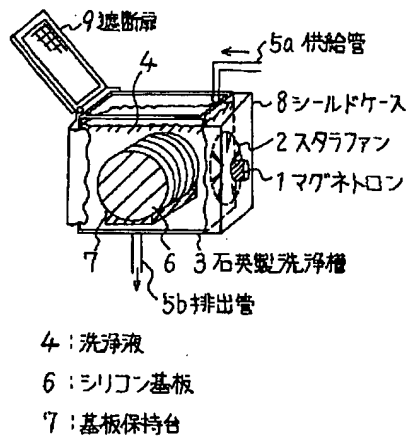
浄処理を施した後にホール内部に残留する金属（Fe）汚染濃度のホールサイズ依存性を示すグラフである。

【図5】従来技術1（ヒータ加熱）と従来技術2（公開特許例）と本発明を用いて洗浄処理を施した後にホール内部に残留する硫酸イオン濃度依存性を示すグラフである。

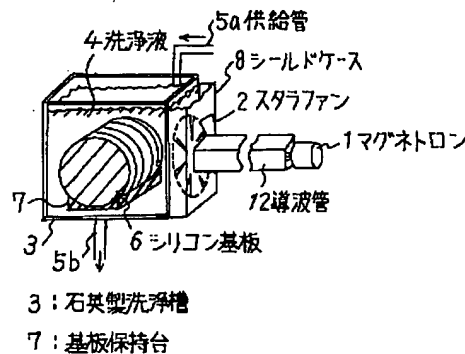
#### 【符号の説明】

- 1 マグネトロン
- 2 スタラファン
- 3 石英製洗浄槽
- 4 洗浄液
- 5 a 供給管
- 5 b 排出管
- 6 シリコン基板
- 7 基板保持台
- 8, 8 a シールドケース
- 9 遮断扉
- 10 回転軸
- 12, 12 a 導波管

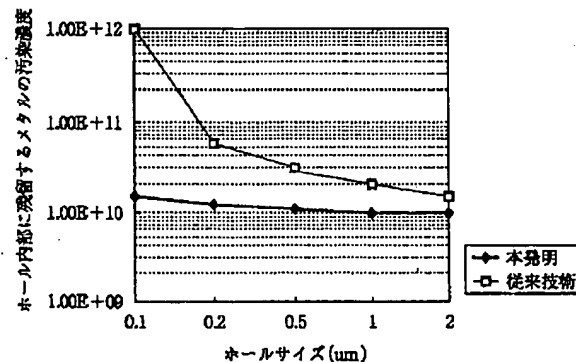
【図1】



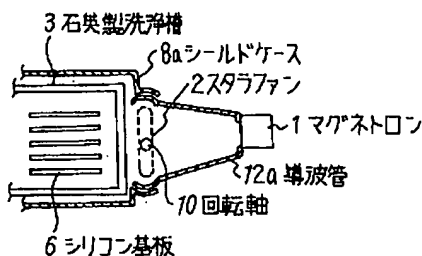
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

